

Ethylene oxide prep. by oxidn. of ethylene - using catalyst contg. silver, barium, potassium and caesium

JP50095213 A 19750729 DW1975-47 *

JP82041472 B 19820903 DW1982-39

Priority 1973JP-0143929 19731226

Abstract: JP50095213 A Ethylene oxide (I) was prep. by oxidn. of CH₂:CH₂ with O over AgaBabKcCSd catalyst (a-d = at. ratio; when a = 100, b = 1-100, c = 0.001-0.1, d = 0.001-0.1, d/c = 0.1-100). In an example, 67 g BaCO₃, 2 ml 3% K₂SO₄, and 10 ml 2% CsOH were added to an aq. soln. of Ag lactate (prep. from 880 g 40% lactic acid and 400 g Ag₂O) and 1'l, Alundum was soaked in the mixt. for 10 min, dried, calcined 3 hr at 150-200 degrees, filled in a stainless steel tube and heated in the air at 250 degrees to give 100:10:0.02:0.04 Ag-Ba-K-Cs catalyst. A gas mixt. of 12% CH₂:CH₂, 6% O, 0.2 ppm I in CO₂ and N was passed through the catalyst at 250 degrees to give I with 15% conversion and 76.7% selectivity.

Patent assignee: (JAPC) JAPAN CATALYTIC CHEM IND CO

Accession Codes 1975-77793W [47]

BEST AVAILABLE COPY



特許

(2,000円)

特許庁長官 諸事務課

昭和48年12月26日

1. 発明の名称
セラミック
熱化エチレンの製造方法2. 発明者
中井 幸一神奈川県川崎市川崎区伊勢町一丁目100
中井 幸一

(注記)

3. 発明出典人

大阪府大阪市東区森下町5丁目1番地
(462) 日本鉛筆化学工業株式会社
代表取締役 北野 順一

4. 代理人

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 〒100
日本鉛筆化学工業株式会社 東京支社内
平井 清夫
電話 東京 502-1651

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-95213

⑬公開日 昭50(1975)7.29

⑭特願昭 48-143929

⑮出願日 昭48(1973)12.26

審査請求 未請求 (全5頁)

府内整理番号

676143

651849

⑯日本分類

16B421

139A1

⑯Int.Cl²

C09D301/10

C07D303/04

ものである。

工業的にエチレンを分子状ガスにより接触熱化することにより、熱化エチレンを製造するのに使用される触媒はその性能として高活性かつ高選択性とともに触媒の寿命が長いことが要求される。一般には貴金属、無機物および含銅酸の方法で銀を担持した触媒が使用される。公刊の方法では銀単体からなる触媒が使用される場合もあるが、多くは成形銀触媒として触媒の金属性や化合物、銀を担持する銀バリウム、銀カルシウム、銀シリチウム、銀カリウム、水素化銀、水素化ニッケル銀のアルカリおよびアルカリ土金属の化合物、銀を元素の各種化合物等を含有する銀触媒が使用される。そして、これまでこれらの成形銀触媒を焼却した触媒に關して多くの廣告が出されている。

たとえば特公昭40-4605号公報には銀とアルカリ金属銀触媒の触媒、特公昭41-1095号公報には銀とアルカリ土金属化合物の触媒、また特公昭44-3807号公報には銀とアルミニウム化合物を主とする銀化合物の触媒をそれぞれ使用すること

明細書

1. 発明の名称

熱化エチレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

エチレンを分子状ガスにより接触熱化して熱化エチレンを製造するに當り、触媒の構成は金元素を主とする原子比が一般式

A_aB_bX_cC_d

(式中、a、b、c、d、eおよびfはそれぞれ銀、バリウム、カリウムおよびセシウムの原子数を示し、a=100として、b=1~100、c=0.001~0.1、d=0.001~0.1の範囲を示す。たゞし、e/f=0.1~100とする。)で示される触媒の成物を伊申することを特許とする熱化エチレンの製造方法。

3. 発明の種類を範囲

本発明は、エチレンを分子状ガスにより接触熱化して熱化エチレンを製造する方法に關し、特にその際使用される触媒に關する

一般式 $AB_nB_{m-1}E_nCS_d$

(式中、 A 、 B 、 E 、 C および S はそれぞれ酸素、カリウム、セシウムの原子数を示し、 $n=100$ として $m=1 \sim 100$ 、 $d=0.001 \sim 0.1$ 、 $c=0.001 \sim 0.1$ の範囲を示す。ただし $c/d=0.1 \sim 100$ とする。)

で示される触媒組成物を使用することを特徴とする触化エチレンの製造方法である。また、触媒中の酸素含有量は触媒製造中に形成される金属酸化物あるいは複合金属酸化物中の酸素量により定まる。

本発明による触媒は、上記組成で規定されるすべての触媒が使用できるが、好ましくは $c=100$ として $m=5 \sim 50$ 、 $d=0.001 \sim 0.05$ 、 $c=0.005 \sim 0.1$ で $c/d=0.2 \sim 40$ の場合であり、このようを組合非常に高い活性を示す。

すなわち、本発明にかかる触媒は、触媒の元素から構成されかつその構成元素が触媒の原子比内にある時にその優れた性能が発揮される。したがつて、後述する比較例より明らかのように、たと

が記載されている。

しかしながら、これまでのところそれがかかるの以外、触媒性、触媒の特徴を達成しているがまだ充分とは言えない。特に反応促進剤に即してはそれを添加した触媒が必ずしも良好な触媒性を示していない。中でも、アルカリ、アルカリ土類金属元素、あるいはこれらの化合物は古くから活性、触媒性向上に効果あるものとして多くの研究がなされ、多くの報告が出されているがまだまた改良するべき点が多い。たとえば、添加元素あるいは、化合物の選定、操作方法の改良、最適添加量の検討等である。

本発明者はこれまでこの点を観察検討した結果、銀または銀化合物にカリウム、セシウムを適当な割合で添加した触媒組成物はすぐれた触化エチレン用触媒として作用することを見い出し本発明を完成した。

本発明は、エチレンを分子状触媒で触媒化して触化エチレンを製造するに際し、触媒の構成金属元素および原子比が

たとえば触媒を構成する金属元素が本発明の触媒を構成する金属元素と同じであつても、銀に対する金属元素の割合が本発明の触媒を選定すると触化エチレンへの選択性は著しく低下する。

たとえば触媒の触媒中ににおいて後述する比較例1に示すように、触媒の構成金属元素およびその原子比が本発明と同じであつても、 $c/d=0.1$ が本発明の触媒外にある場合に触媒活性は 23.0 モル%にすぎない。また、比較例2に示すように、構成金属元素および $c/d=0.1$ が本発明と同じ触媒内であつても、構成金属元素の銀に対する原子数の割合が本発明の触媒外にある場合に触媒活性は 20.1 モル%にすぎない。

本発明の触媒を使用した場合の触媒は、従来の触媒と比較して触化エチレン生成の選択性が良いことである。たとえば、後述の実施例1に示す触媒の場合エチレン 1.2 モル%、 $1,000$ モル%、残り二酸化炭素、窒素等の不活性ガス、さらに二塩化エチレン 0.2 モル%からなる原料混合ガスを使用し、圧力 2.0 kg/cm²、空間速度 70.0 hr⁻¹、反応

温度 25°C で 24 時間でエチレンの収率 15.8 モル%、触化エチレン選択性 76.7 モル%と認められており反応性が確認されることが認められる。

このように、本発明の触媒を使用した場合、その触媒を触媒反応場には不適であるが、銀または銀化合物に、従来公知のアルカリ、アルカリ土類金属元素またはその化合物を各々適量に添加したものと明瞭に差つてゐることから、銀または銀化合物にカリウム、セシウム元素または化合物を適量を割合で添加した触媒においては、銀および反応促進剤として添加した金属元素またはそれらの化合物とが各々相補的に作用しられた性能を発揮したものと認定される。

したがつて、本発明の触媒において、触媒の構成金属元素は各々この分野で公知であるにもかかわらず、かかる銀または触化エチレン生成の選択性を示すことと、構成金属元素各々の原子数の割合が重複を因子であると明確である。

本発明において触媒の構成金属元素の量はとして使用される銀または銀化合物には、銀元素を触

各種のいわゆる導体の銀、銀銅、銀化銀、銀
銅銀の無機化合物および化合物、シウム銀、銀
銅銀の有機銀塩のいかなるものも併用できる。
また、バリウムは、銀化合物、水銀化合物、無機塩
だけ有機塩として併用されるが、例えば、銀化バ
リウム、銀銅バリウム、銀銀バリウム、シウム銀
バリウム、銀銅バリウム等が、カリウムとしては
銀化合物、水銀化合物、無機塩または有機塩として使
用されるが、たとえば、銀化カリウム、銀化カリ
ウム、銀銅カリウム、水銀化カリウム、銀銅カリ
ウム、銀銀カリウム、銀銅カリウム、シウム銀カリ
ウム、銀銅カリウム等が、セシウムとしては、
銀化合物、水銀化合物、無機塩、有機塩として使用さ
れるが、たとえば銀化セシウム、銀化セシウム、
銀銅セシウム、水銀化セシウム、銀銅セシウム、
硝酸セシウム、乳酸セシウム等がそれぞれ
好適である。

本発明で使用される触媒は、相持しかくても使
用できるが、この分野で公知の多孔性無機相持に
塗油法や含浸法等で相持して使用するのが好まし

き、これに銀カリウムおよび水銀化セシウムの
水銀塩を用ひ、ついで相持としてヨーアルミナ相
持を相持しがを切つたがゆくし、150~250度
で2~12時間加熱することにより触媒が得られる。
得られた触媒相持100gにつき毎10~
30gを含有する。また、銀銀塩としてベース
ト塩の無機塩に銀化バリウムを加え、これに銀
カリウム、銀銅セシウムの水銀塩を加え、よく相
持したヨーアルミナ相持を加え、相持表面に被
用し、被用した後100~250度で2~12時間
加熱することにより触媒が得られるものである。
塗油法や含浸法等で製造した相持触媒はそのまま
さらに加熱し空気等で処理してから使用するのが
好適である。

本発明の触媒による反応条件として適当な条件
は、反応温度は180~350度、好ましくは200
~300度、反応圧力は2~40atm/dl、空間速度
は3000~10000hr⁻¹、好ましくは5000
~8500hr⁻¹が好適である。

触媒上を通過せしめる原料混合ガス相成は、エ

い。その相持として、たとえばアルミナ、銀
アルミナ、アルミナシリケートおよびシリコンカ
ーバイド等が好適であり、相持の表面積100/9
以下、粒径2~5インチ、孔孔径範囲10~300
μ、孔孔密度20~45μの球形ないし不定形のもの
のを併用するのが好ましい。

本発明にかかる触媒の製造方法としては、たと
えば触媒相成金属元素のそれそれの金属元素につ
いて、組成によつて触媒相成物を形成することが
可能な銀化合物、水銀化合物、銀銀塩および銀
塩、さらにオキシ塩やその他の形のものと銀化合物
の原料として用い、水銀等または銀失可逆な
銀塩をどのようにして適当な組成比で含有すればスラ
リー液を作り、含浸法では触媒液に相持物質を反
覆した後液を切り乾燥して相持せしめる。塗油法
ではスラリー液に相持物質を加えよく搅拌し、
被用させ相持上に触媒を被用させる。

より具体的に本発明における触媒の製造方法の
例をあけると、含浸法としては銀化銀と乳酸とを
反応させて得た乳酸銀水溶液に銀化バリウムを加

テレン0.5~1の銀から、銀量3~10の銀から、
残り二塩化銀、銀銀塩の不活性ガスおよび主た
はメタン、エタン等の低級炭化水素からなり、こ
れに反応抑制剤として二塩化エチレンあるいは四
化ジフェニル等のハロゲン化物0.01~1.0mm
を使用してもよい。

本発明において用いられる分子状ガスとして
は、銀塩、銀銀塩および高化空気の形で有利に使
用される。

この触媒は、一般に固定床で用いられるが、
流動床でも使用できる。

以下に実施例および比較例をあげて本発明をさ
らに具体的に説明するが、本発明は主旨に反しない
限りこれらの実施例に限定されるものではない。

かく、本文および実施例と比較例中の変化率、
選択率は次式によつて算出されたものである。

$$\text{変化率} = \frac{\text{変化したエチレンのモル数}}{\text{原料ガス中のエチレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率} = \frac{\text{既化エチレンに変化したエチレンのモル数}}{\text{変化したエチレンのモル数}} \times 100$$

酸化鉄 400 g と 40% 乳酸水溶液 880 g とを反応させて得た乳酸鉄水溶液に、硫酸バリウム 67 g、3.0% 酢酸カリウム水溶液 2 mL、2% 水酸化セシウム水溶液 1.0 mL を加え搅拌する。得られた懸濁液に細孔径 2.0~2.00 μ、孔孔率 3.5~4.5%、粒径 18~25 μ の球状アラシダム 1.0 を混じし 1.0 分間搅拌を切つた後延伸し、これを 150~200 °C で 3 時間焼成した。

このようにして供られた神海を、内径 23.4cm、
長さ 6m のステンレス製反応槽に充満し空気流通
下 250 でて有機物を完全に分解させた。この結果
の酸素合量を上記原子数割合表に示すと
おりであつた。

つぎにエチレン 1.2 容積%、酢酸 6 容積%、残り二塩化炭素および窒素等の不活性ガス、さらに二塩化エチレン 0.2 mm を添加した原料混合ガスを前記反応管に導入し、反応圧力 2.0 kg/cm^2 、空間速度 2000 hr^{-1} 、反応温度 25°C で反応させた。その結果 240 分間後でガラスに示す結果を得た。

寒流 2~8

専論例】と同じようを方法により純度を構成する金属性元素の原子比をいろいろえたものについて、カノン比に示すような条件で反応を行つたところカノン比に示すような結果を得た。

比較例 1 および 2

硫酸カリウムと水酸化セシウムの添加量を変化する以外は実施例1と同様の操作を行い、オノ表に示すよう紳媒粗成物を得た。この紳媒粗成物を用いて、実施例1において反応操作を変化した以外は同じ条件で反応を行つたところオノ表に示すよう結果を得た。

特許出願人 日本紳士化学工業株式会社
代理人 平井涉夫

5. 送付書類の目録

(1) 申細書 1通
 (2) 請求状書 1通
 (3) 委任状 1通
 (4) 特許権副本 1通

特許庁長官 斎藤 英雄 様

昭和49年3月16日

6. 前記以外の発明者

大阪府吹田市高城町 9-3
 松田 一夫
 神奈川県横浜市鶴見区鶴子ヶ谷町 9-5
 稲沢 俊彦

7. 事件の表示

昭和48年特許第143929号

8. 発明の名称

樹化エチレンの製造方法

9. 補正をする者

特許出願人

大阪府大阪市東区高麗橋 5丁目 1号地
 (462) 日本樹脂化学工業株式会社
 代表取締役 北野 信一

10. 代理人

東京都千代田区内幸町 1丁目 2番 2号

日本樹脂化学工業株式会社 東京支社内

平井 清夫

11. 補正の対象

申細書「発明の詳細な説明」の欄

12. 補正の内容

(1) 明細書第3頁第1行
 「バリウム、セシウムを」とあるのを、
 「バリウム、カリウムおよびセシウムを」
 と補正する。